

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/042069 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C12P 7/62, C08F 220/06, C09D 133/08, 133/10
- (74) Anwalt: HÖRSCHLER, Wolfram, J.; Isenbruck  
Bösl Hörschler Wichmann Huhn, Patentanwälte,  
Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012322
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
5. November 2003 (05.11.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 51 729.0 5. November 2002 (05.11.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1,  
48165 Münster (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RINK, Heinz-Peter  
[DE/DE]; Lohöfenerweg 44, 48153 Münster (DE). DEU-  
TRICH, Susanne [DE/DE]; An der alten Kirche 14,  
48165 Münster (DE). MEISENBURG, Uwe [DE/DE];  
Kardinal-Galen-Strasse 42, 47051 Duisburg (DE).  
JOOST, Karl-Heinz [DE/DE]; Dartmanns Kamp 7,  
48317 Drensteinfurt (DE). HÄRING, Dietmar [DE/DE];  
Schelmengrübweg 51, 69198 Schriesheim (DE). HAUER,  
Bernhard [DE/DE]; Merowingerstrasse 1, 67136 Fuss-  
gönheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,  
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: UV-ACTIVE BINDING AGENT

(54) Bezeichnung: UV-AKTIVE BINDEMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to methods for the production of poly(meth)acrylates, hardened by actinic radiation and/or by dual-cure, by the production of a poly(meth)acrylate with a hydroxy-functional side chain and esterification or transesterification of the poly(meth)acrylate with a hydroxy-functional side chain with a (meth)acrylate or a (meth)acrylic acid. The invention further relates to the poly(meth)acrylates, hardened by actinic radiation and/or by dual-cure themselves and the use of the poly(meth)acrylates, hardened by actinic radiation and/or by dual-cure, for the production of dispersions or as a component in paint formulations and or coatings comprising at least one poly(meth)acrylate, hardened by actinic radiation and/or by dual-cure.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von mit aktinischer Strahlung und/oder Dual-Cure-härtbarer Poly(meth)acrylate durch Herstellung eines hydroxyfunktionelle Seitenketten aufweisenden Poly(meth)acrylats und Um- oder Veresterung des hydroxyfunktionelle Seitenketten aufweisenden Poly(meth)acrylats mit einem (Meth)acrylat oder (Meth)acrylsäure. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die mit aktinischer Strahlung und/oder Dual-Cure-härtbaren Poly(meth)acrylate selbst und die Verwendung der mit aktinischer Strahlung und/oder Dual-Cure-härtbaren Poly(meth)acrylate bei der Herstellung von Dispersionen oder als Komponente in Lackformulierungen und Deckbeschichtungen enthaltendmindestens ein mit aktinischer Strahlung und/oder Dual-Cure-härtbares Poly(meth)acrylat.

WO 2004/042069 A1

---

## UV-aktive Bindemittel

---

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung strahlenhärtbarer und/oder Dual-Cure-härtbarer Poly(meth)acrylate, die Poly(meth)acrylate selbst, deren Verwendung als Komponente bei der Herstellung von Dispersionen oder als Komponente in Lackformulierungen, Lackformulierungen enthaltend die erfindungsgemäßen Poly(meth)acrylate sowie ein Verfahren zur Herstellung der Lackformulierungen und deren Verwendung.

15

UV- und Dual-Cure-härtbare Poly(meth)acrylate sind für den Einsatz in Deckbeschichtungen von besonderem Interesse. Poly(meth)acrylate weisen im Allgemeinen ausgezeichnete Witterungsstabilitäten im Außenbereich auf. In Verbindung mit einer UV-Härtungstechnologie lassen sich zusätzliche Vorteile erzielen. So kann zum Beispiel die Kratzfestigkeit der Beschichtung signifikant erhöht und damit die Beschichtungsperformance verbessert werden. Besonders wesentlich sind jedoch Verbesserungen in der Anwendung, insbesondere eine sehr schnelle Trocknung der Beschichtungsmaterialien. Diese

20

Gemäß dem Stand der Technik werden UV-härtbare Polyacrylate durch Copolymerisation von Glycidylmethacrylat und anschließender thermischer Umsetzung mit Acrylsäure in Anwesenheit eines Katalysators umgesetzt (DE-A 2 436 186, EP-A 0 650 978). Nachteilig sind bei dieser Herstellungsweise des Standes der Technik die dabei auftretenden Nebenreaktionen und Farbverschlechterungen. Aufgrund der Reaktionsbedingungen, insbesondere der hohen Temperaturen, bei denen die Umsetzung durchgeführt wird, ist der Einsatz von Stabilisatoren zur Verhinderung der radikalischen Polymerisation der eingesetzten Acrylsäure zwingend erforderlich.

30

Eine herkömmliche saure Veresterung von hydroxyfunktionelle Seitenketten aufweisenden Poly(meth)acrylaten mit Acrylsäure ist nicht möglich, weil dabei die Esterbindungen des Poly(meth)acrylats gespalten werden.

35

Aus dem Stand der Technik ist die Funktionalisierung von polymeren Verbindungen mit (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureestern bekannt.

EP-A 0 999 230 und EP-A 0 999 229 betreffen Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern von hydroxyfunktionellen Siloxanen und/oder polyalkylenmodifizierten Siloxanen ('230) sowie von Polyoxyalkylenen ('229) durch Ver- oder Umesterung der Siloxane bzw. der Polyoxyalkylene mit (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureestern in Anwesenheit eines Enzyms. Gemäß EP-A 0 999 230 und EP-A 0 999 229 werden jedoch lediglich die genannten speziellen Polymere mit (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureestern umgesetzt. Eine Umsetzung von Poly(meth)acrylaten ist nicht erwähnt.

E. Marechal et al., Polymer Bulletin 26, 55 bis 62 (1991) betrifft die Umesterung von Oligo(methacrylaten), die Ester-Endgruppen aufweisen, mit Allylalkohol in Anwesenheit von Lipase. Es erfolgt lediglich eine Umesterung an den Endgruppen.

H. Ritter et al., Polymer Bulletin 21, 535 bis 540 (1989) betrifft die Lipase-katalysierte Acetylierung von Methacrylsäurepolymeren, die OH-Gruppen enthalten. Die Acetylierung erfolgt in Anwesenheit von Vinylacetat. Durch Umsetzung mit Vinylacetat wird eine sehr gute Abgangsgruppe erhalten, wobei der entstehende Aldehyd leicht aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen ist. Dennoch beträgt die Reaktionsdauer 2 bis 15 Tage.

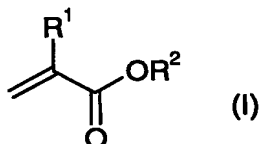
H. Ritter et al., Makromol. Chem. 193, 323 bis 328 (1992) betrifft die enzymatisch katalysierte Acylierung von OH-Gruppen enthaltenden kammartigen Methacrylsäurepolymeren mit aktiven Estern, wie Vinylacetat, Phenylacetat, 4-Fluorphenylacetat und Phenylstearat. Eine Veresterung der Polymere mit Acrylaten ist nicht erwähnt. Die Reaktionszeiten der Umsetzung gemäß Ritter et al. sind sehr lang (2, 4 und 6 Tage).

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines schonenden und selektiven Verfahrens zur Herstellung von mit (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylaten funktionalisierten Poly(meth)acrylaten, das gegenüber dem bekannten Herstellungsverfahren ausgehend von Glycidylmethacrylat von preiswerteren Ausgangssubstanzen ausgehen kann und variabler ist und eine schonendere Herstellung ermöglicht, so dass neuartige mit (Meth)acrylgruppen substituierte Poly(meth)acrylate zugänglich sind.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung UV- und/oder Dual-Cure-härtbarer Poly(meth)acrylate gelöst, umfassend die folgenden Schritte

a) Herstellung eines hydroxyfunktionelle Seitenketten aufweisenden Poly(meth)acrylats durch Polymerisation von

aa) mindestens einem (Meth)acrylat der allgemeinen Formel (I), als Komponente A

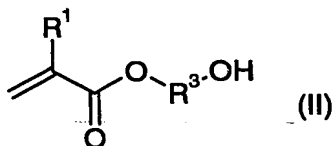


worin

$\text{R}^1$  H,  $\text{CH}_3$  oder  $\text{CH}_2\text{OH}$  bedeutet, und

$\text{R}^2$  ein Alkyl- oder Cycloalkylrest ist, der gegebenenfalls mit funktionellen Gruppen wie Acryl-, Ether-, Amino-, Epoxy-, Halogen- oder Sulfonsäuregruppen substituiert ist, bevorzugt ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Alkylrest, besonders bevorzugt ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylrest, ganz besonders bevorzugt ein nicht mit funktionellen Gruppen substituierter  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylrest, insbesondere ein Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Iso-Propyl-, n-Butyl-, Iso-Butyl-, 2-Ethylhexyl-, tert.-Butyl-, Cyclohexyl-, tert.-Butylcyclohexyl-, Isobornyl- oder Trimethylcyclohexylrest; und

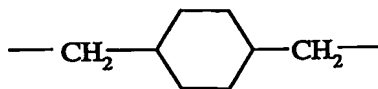
ab) mindestens einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat der allgemeinen Formel (II), als Komponente B



worin

$\text{R}^1$  H,  $\text{CH}_3$  oder  $\text{CH}_2\text{OH}$  bedeutet, und

$\text{R}^3$   $-(\text{CH}_2)_n-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$  oder  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$  oder



bedeutet,

n        mindestens 2, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6, ganz besonders bevorzugt 2 bis 4 bedeutet,

5        wobei das Hydroxyalkyl(meth)acrylat der allgemeinen Formel (II) insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat oder Hydroxybutyl(meth)acrylat; und

10        ac)        gegebenenfalls weiteren Comonomeren, die mit den (Meth)acrylaten der allgemeinen Formeln (I) und (II) copolymerisierbar sind, als Komponente C, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol, Acrylnitril, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Butadien und Additionsprodukten aus Versaticsäureglycidresten und ungesättigten Säuren, insbesondere (Meth)acrylsäure, und

15        ad)        gegebenenfalls Hilfsmonomeren als Komponente D bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure und den Amiden der genannten Säuren;

20        und

25        b)        Um- oder Veresterung des hydroxyfunktionelle Seitenketten aufweisenden Poly(meth)acrylats mit einem (Meth)acrylat oder (Meth)acrylsäure, bevorzugt mit Methyl-, Ethyl-, 2-Ethylhexyl- oder Butyl(meth)acrylat, gegebenenfalls in Gegenwart von Stabilisatoren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2,6-Dibutylphenolen wie Di-tert.-butylphenol, p-Kresol, Hydrochinon, Dimethylhydrochinon, Phenothiazinen und Phosphorigsäureestern, in Anwesenheit eines die Um- oder Veresterung katalysierenden Enzyms.

30        Als Abkürzung für "Methacrylsäure oder Acrylsäure" wird "(Meth)acrylsäure" verwendet, entsprechend wird als Abkürzung für "Methacrylat oder Acrylat" "(Meth)acrylat" verwendet.

35        Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Einführung von funktionellen Gruppen, insbesondere von (Meth)acrylgruppen in Poly(meth)acrylate auf schonende Weise möglich, ohne dass mit einer Spaltung der Estergruppen des Poly(meth)acrylats zu rechnen

ist. Des weiteren ist die Herstellung der funktionalisierten Polymere ausgehend von hydroxyfunktionelle Seitenketten aufweisenden Poly(meth)acrylaten möglich, die wesentlich preiswerter sind, als bisher im Stand der Technik eingesetzte mit Glycidylgruppen funktionalisierte Poly(meth)acrylate.

5

*Schritt a)*

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in Schritt a)

- 10 - 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% der Komponente A, und
- 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% der Komponente B, und
- 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% der Komponente C, und
- 15 - 0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% der Komponente D eingesetzt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten hydroxyfunktionelle Seitenketten aufweisenden Poly(meth)acrylate können nach verschiedenen, dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden. Dabei ist die Herstellung durch radikalische Polymerisation bevorzugt.

20

Die Polymerisation erfolgt im Allgemeinen durch Emulsions-, Lösungs- oder Substanzpolymerisation, wobei die Emulsionspolymerisation oder die Lösungspolymerisation bevorzugt ist.

25

In einer Ausführungsform werden die hydroxyfunktionelle Seitenketten aufweisenden Poly(meth)acrylate durch Emulsionspolymerisation hergestellt. Bei der Emulsionspolymerisation werden die Komponenten A, B sowie gegebenenfalls C und gegebenenfalls D in Anwesenheit von Wasser, Emulgatoren, Initiatoren und gegebenenfalls Reglern miteinander umgesetzt.

30

Als Emulgatoren werden im Allgemeinen anionische, nichtionische, kationische oder amphotere Emulgatoren eingesetzt, wobei anionische oder nichtionische Emulgatoren bevorzugt sind. Geeignete anionische Emulgatoren sind Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze langkettiger aliphatischer Carbonsäuren und Sulfonsäuren, Alkali-C<sub>12-16</sub>-

35

Alkylsulfate, oxethylierte und sulfatierte oder sulfonierte langkettige aliphatische Alkohole oder Alkylphenole und Sulfodicarbonsäureester. Geeignete nichtionische Emulgatoren sind oxethylierte Fettalkohole und Alkylphenole, wobei die Ethylenoxideinheiten zwischen 2 und 50 mol/mol betragen können. Geeignete kationische Emulgatoren sind Ammonium-,  
5 Phosphonium- und Sulfoniumverbindungen, die als hydrophoben Molekülteil mindestens eine lange aliphatische Kohlenwasserstoffkette enthalten. Es ist auch möglich, eine Kombination von verschiedenen Emulgatoren, zum Beispiel von ionischen und nichtionischen Emulgatoren, einzusetzen.

- 10 Das eingesetzte Wasser ist bevorzugt destilliert oder entsalzt, da Salze die Emulsionsstabilität beeinträchtigen können. Im Allgemeinen wird das Polymerisationsverfahren unter Stickstoff durchgeführt, da Sauerstoff die Polymerisation inhibiert.

Das Molekulargewicht der hydroxyfunktionellen Seitenketten aufweisenden Poly(meth)acrylate kann durch Zugabe von Reglern erniedrigt werden. Geeignete Regler sind  
15 zum Beispiel halogenhaltige Verbindungen wie Tetrachlorkohlenstoff, Tetrabromkohlenstoff, Bromal, Benzylbromid und Trichlorbrommethan oder Mercaptane wie Butylmercaptan oder Dodecylmercaptan oder Rongalit ® C.

- 20 Als Initiatoren sind im Allgemeinen alle dem Fachmann bekannten Initiatoren zur Polymerisation von (Meth)acrylaten geeignet. Im Allgemeinen werden wasserlösliche Peroxoverbindungen wie Alkali- oder Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid oder tert. Butylperoxy-Ethylhexanoat eingesetzt. Des Weiteren sind Redox-Systeme wie  $H_2O_2$ -Ascorbinsäure,  $H_2O_2$ -Fe(II)/Fe(III),  $H_2O_2$ -Ce(IV), Persulfite-Fe, Metabisulfite-Fe oder  
25 Hydroperoxide-Metallsalze geeignet. Die Initiatoren werden im Allgemeinen in einer Menge von 0,05 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Menge der eingesetzten Monomere, eingesetzt.

30 Gegebenenfalls nach der Polymerisation noch vorhandener Initiator kann nach der Polymerisation deaktiviert werden, um eine mögliche Polymerisation der in Schritt b) erfindungsgemäß hergestellten Poly(meth)acrylate zu vermeiden. Die Deaktivierung erfolgt im Allgemeinen durch Zugabe eines Reduktionsmittels, z.B. Ascorbinsäure.

- 35 Die Polymerisation wird im Allgemeinen in einem Temperaturbereich von 30 bis 120°C, bevorzugt 40 bis 110°C, besonders bevorzugt 50 bis 90°C durchgeführt. Die Polymerisation

on wird im Allgemeinen bei einem Druck von 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 15 bar, besonders bevorzugt 1 bis 5 bar durchgeführt.

5 Die Emulgatoren werden im Allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 15 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten Komponenten A, B, gegebenenfalls C und gegebenenfalls D, eingesetzt.

10 Der Teilchendurchmesser der nach Polymerisation erhaltenen hydroxyfunktionelle Seitenketten aufweisenden Poly(meth)acrylate beträgt im Allgemeinen 20 bis 1000 nm, bevorzugt 20 bis 500 nm, besonders bevorzugt 50 bis 400 nm, ermittelt mittels Lichtstreuung.

15 Der pH-Wert beträgt bei der Emulsionspolymerisation im Allgemeinen zwischen 1 und 6, bevorzugt zwischen 2 und 6. Die Hydroxylzahlen betragen im Allgemeinen mindestens 20 bis 180, bevorzugt mindestens 40 bis 120. Der Fettsstoffgehalt der Dispersionen beträgt im Allgemeinen 10 bis 50, bevorzugt 20 bis 40 und die Glasübergangstemperatur der erhaltenen Polymere beträgt im Allgemeinen zwischen -40 und +80°C.

20 Die erhaltenen hydroxyfunktionelle Seitenketten aufweisenden Poly(meth)acrylate weisen im Allgemeinen ein mittleres Molekulargewicht von 1000 bis 2 000 000, bevorzugt 1000 bis 1 000 000, besonders bevorzugt 50 000 bis 500 000 auf. Das mittlere Molekulargewicht wurde mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt. Es handelt sich hierbei um das zahlenmittlere Molekulargewicht.

25 Die Herstellung der hydroxyfunktionelle Seitenketten aufweisenden Poly(meth)acrylate ist mittels Eintopf- oder Batchfahrweise, Zulaufverfahren und kontinuierlichen Fahrweisen möglich. Die Durchführung der genannten Fahrweisen ist dem Fachmann bekannt.

30 Das in Schritt a) erhaltene hydroxyfunktionelle Seitenketten aufweisende Poly(meth)acrylat kann nach dem Fachmann bekannten Methoden isoliert werden. Eine Ausführungsweise ist z.B. in EP-A 0 029 637 beschrieben, wobei jedoch in dem Verfahren gemäß der vorliegenden Anmeldung hydroxylgruppenfreie Lösungsmittel eingesetzt werden, beziehungsweise in einem zweiten Schritt ein hydroxylgruppenhaltiges Lösungsmittel durch ein hydroxylgruppenfreies Lösungsmittel ersetzt wird. Für den Einsatz in Schritt b)  
35 des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das hydroxyfunktionelle Seitenketten aufweisende Poly(meth)acrylat nach Isolierung in wasserfreier Form eingesetzt.



In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die hydroxyfunktionelle Seitenketten aufweisenden Poly(meth)acrylate durch Lösungspolymerisation hergestellt. Bei der Lösungspolymerisation werden die Komponenten A, B sowie gegebenenfalls C und gegebenenfalls D in Anwesenheit von Lösungsmittel, Initiator und gegebenenfalls Reglern miteinander umgesetzt.

Für die Lösungspolymerisation geeignete Initiatoren sind Peroxide wie Dialkylperoxide, z.B. Di-tert.-Butylperoxid und Di-tert.-Amylperoxid, Peroxiester wie tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und tert.-Amylperoxy-2-ethylhexanoat, Diacylperoxide wie Benzoylperoxid, Lauroylperoxid und Decanoylperoxid, Percarbonate wie tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, Di-2-ethylhexylperoxidicarbonat, Perketale und Ketonperoxide, sowie Azoinitiatoren wie 2,2'-Azobis-(2,4-Dimethyl-pentannitril), 2,2'-Azobis-(2-Methylpropanonitril), 2,2'-Azobis-(2-Methylbutanonitril), 1,1'-Azobis-(Cyclohexancarbonitril), 2,2'-Azobis-(2,4,4-trimethylpentan) und 2-Phenylazo-2,4-dimethyl-4-methoxyvaleronitril.

Bevorzugt sind Lösungsmittel, die für eine enzymatische Umsetzung gemäß Schritt b) nicht störend sind, so dass eine Entfernung des Lösungsmittels vor der Ausführung von Schritt b) nicht erforderlich ist. Besonders bevorzugt werden Lösungsmittel ausgewählt aus Methylisobutylketon, Aceton, Xylol, N-Methylpyrrolidon, Methylethylketon, Methylpropylketon, Methylamylketon und Solventnaphtha, eingesetzt.

#### *Schritt b)*

In Schritt b) erfolgt die Um- oder Veresterung des hydroxyfunktionelle Seitenketten aufweisenden Poly(meth)acrylats mit mindestens einem (Meth)acrylat oder (Meth)acrylsäure oder einem Stabilisator in Anwesenheit eines die Um- oder Veresterung katalysierenden Enzyms. Bevorzugt wird eine Umesterung mit Methyl-, Ethyl-, 2-Ethylhexyl- oder Butyl(meth)acrylat durchgeführt.

Die enzymatische Um- oder Veresterung mit einem (Meth)acrylat oder (Meth)acrylsäure erfolgt im Allgemeinen bei niedrigen Temperaturen, bevorzugt 10 bis 100°C, besonders bevorzugt 20 bis 80°C. Die Reaktionsbedingungen bei der enzymatischen Um- oder Veresterung sind mild. Aufgrund der niedrigen Temperaturen und sonstigen milden Bedin-

gungen wird die Bildung von Nebenprodukten in Schritt b) vermieden, die andernfalls zum Beispiel von chemischen Katalysatoren stammen können oder durch unerwünschte radikalische Polymerisation des eingesetzten (Meth)acrylats oder der eingesetzten (Meth)acrylsäure, die sonst nur durch Zugabe von Stabilisatoren verhindert werden kann.

5

Zur enzymatischen Umsetzung (Schritt b)) kann das Produkt aus Schritt a) im Allgemeinen ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt werden. Bei Bedarf kann das Produkt von flüchtigen Stoffen (z. B. Lösungsmittel) befreit werden oder es können zusätzliche Stoffe (z.B. Lösungsmittel) zugesetzt werden. Speziell sollte es möglichst frei von Radikalstartern sein oder arm an Radikalstartern sein.

10

Bevorzugt werden als Enzyme Hydrolasen eingesetzt, insbesondere Hydrolasen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lipasen, Esterasen und Proteasen. Die Enzyme können in freier Form oder in immobilisierter Form auf einem Träger, auf dem sie chemisch oder physikalisch gebunden sind eingesetzt werden. Die Menge des Enzymkatalysators beträgt bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte hydroxyfunktionelle Seitenketten aufweisende Poly(meth)acrylat.

15

Die Reaktionszeit hängt unter anderem von der verwendeten Menge und der Aktivität des Enzymkatalysators und dem gewünschten Umsatzgrad ab sowie von der hydroxyfunktionellen Seitenkette des Poly(meth)acrylats.

20

Das zur Umesterung eingesetzte (Meth)acrylat bzw. die zur Veresterung eingesetzte (Meth)acrylsäure wird im Allgemeinen in äquimolaren Mengen oder einem Überschuss im Verhältnis zur Anzahl der hydroxyfunktionellen Seitenketten im Poly(meth)acrylat eingesetzt. Bevorzugt wird ein Molverhältnis (Meth)acrylat bzw. (Meth)acrylsäure zu Hydroxygruppen in den Seitenketten des Poly(meth)acrylats von 1 : 1 bis 10 : 2 eingesetzt. Höhere Überschüsse sind nicht störend.

25

Im Allgemeinen werden in Schritt b) 20 - 100 %, bevorzugt 40 bis 100 %, besonders bevorzugt 60 bis 100 % aller ursprünglich im Poly(meth)acrylat enthaltenden hydroxyfunktionellen Seitenketten mit einem (Meth)acrylat oder (Meth)acrylsäure umgesetzt.

30

Gegebenenfalls eingesetzte geeignete Stabilisatoren sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2,6-Dibutylphenolen wie Di-tert.-butylphenol, p-Kresol, Hydrochinon, Dimethyl-

35

hydrochinon, Phenothiazinen und Phosphorigsäureestern. Es ist jedoch auch möglich, Schritt b) ohne Einsatz von Stabilisatoren durchzuführen.

Die Umsetzung kann in allen für eine solche Umsetzung geeigneten Reaktoren durchgeführt werden. Solche Reaktoren sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in einem Rührkesselreaktor, einem Festbettreaktor oder einem Taylorreaktor.

Das während der Um- oder Veresterung entstehende Reaktionswasser bzw. der entstehende Alkohol kann nach dem Fachmann bekannten Methoden, zum Beispiel durch Absorption (zum Beispiel mit Molekularsieb), Destillation oder Pervaporation entfernt werden.

Die Reaktion wird solange durchgeführt, bis der gewünschte Umsatz, von im Allgemeinen 5 bis 100 % erreicht ist. Dabei lassen sich bei einer Reaktionsführung mit gleichzeitiger Entfernung des während der Umsetzung entstehenden Alkohols bzw. Wassers höhere Umsätze in kürzeren Reaktionszeiten aufgrund der Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts erreichen.

Der Enzymkatalysator kann im Anschluss an die Umsetzung durch geeignete Maßnahmen, zum Beispiel Filtrieren oder Dekantieren abgetrennt werden und gegebenenfalls mehrfach eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind UV- und/oder Dual-Cure-härtbare Poly(meth)acrylate herstellbar nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen in dem erfindungsgemäßen Verfahren sind neuartige mit (Meth)acryl-funktionelle Poly(meth)acrylate zugänglich, ohne dass die Gefahr einer Spaltung der Esterbindungen in den Poly(meth)acrylaten durch Säurekatalyse oder hohe Temperaturen auftritt.

Diese erfindungsgemäßen (Meth)acryl-funktionellen Poly(meth)acrylate sind als Bindemittel in Strahlen- oder Dual-Cure-härtbaren Beschichtungsmitteln, zum Beispiel in Deckbeschichtungen wie transparenten Klarlacken, aber auch in Grundlacken, Grundierungen und Füllern, geeignet. Die (Meth)acryl-funktionellen Poly(meth)acrylate weisen ausgezeichnete Bewitterungsstabilitäten auf. In Verbindung mit einer Härtungstechnologie (Strahlenhärtung oder Dual-Cure-Härtung) lassen sich weitere Vorteile, zum Beispiel eine Erhöhung der Kratzfestigkeit einer Beschichtung, erzielen. Besonders entscheidend ist jedoch die

Verbesserung in der Anwendung durch Einsatz der erfindungsgemäßen (Meth)acryl-funktionellen Poly(meth)acrylate, da sie eine schnelle Trocknung ermöglichen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten (Meth)acryl-funktionellen Poly(meth)acrylate als Bindemittel in Strahlen oder Dual-Cure-härtbaren Beschichtungsmitteln, bevorzugt in Deckbeschichtungen, besonders bevorzugt in transparenten Klarlacken.

Unter "Dual-Cure" ist zu verstehen, dass die Materialien thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung wie sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuscularstrahlung wie Elektronenstrahlung zu verstehen.

Strahlenhärtbare Bindemittel sind solche, die mittels aktinischer Strahlung wie vorstehend definiert, insbesondere mittels UV-Strahlung härtbar sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind Lackformulierungen, enthaltend die erfindungsgemäßen oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren (Meth)acryl-funktionellen Poly(meth)acrylate. Dabei können die (Meth)acryl-funktionellen Poly(meth)acrylate oder die mit Stabilisatoren funktionalisierten Poly(meth)acrylate sowohl in Basislacken als auch in Decklacken eingesetzt werden. Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften wie der Erhöhung der Kratzfestigkeit verbunden mit hoher UV-Stabilität einer Beschichtung, ist ihr Einsatz in Deckbeschichtungen bevorzugt.

Im Allgemeinen wird die Zusammensetzung der Deckbeschichtung so ausgewählt, dass der ausgehärtete Decklack im gummielastischen Bereich ein Speichermodul  $E'$  von mindestens  $10^{7,6}$  Pa, bevorzugt von mindestens  $10^{8,0}$  Pa, besonders bevorzugt von mindestens  $10^{8,3}$  Pa, und einen Verlustfaktor bei  $20^\circ\text{C}$  von maximal 1,10, bevorzugt maximal 0,06, aufweist, wobei das Speichermodul  $E'$  und der Verlustfaktor  $\tan\delta$  mit der dynamisch-mechanischen Thermo-Analyse an homogenen freien Filmen mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  gemessen worden sind. Der Verlustfaktor  $\tan\delta$  ist dabei definiert als der Quotient aus dem Verlustmodul  $E''$  und dem Speichermodul  $E'$ .

Die dynamisch-mechanische Thermo-Analyse ist eine allgemeine Messmethode zur Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften von Beschichtungen und beispielsweise beschrieben in Murayama T., Dynamic Mechanical Analyse of Polymeric Material, Elsevier, New York, 1978 und Loren W. Hill, Journal of Coatings Technology, Vol. 64, No. 808, May 1992, S. 31 bis 33. Die Durchführung der Messungen kann beispielsweise mit den  
5 Geräten II, MKIII, oder MKIV der Firma Rheometrics Scientific erfolgen.

Bevorzugt weisen die Strahlen- oder Dual-Cure-härtbaren Deckbeschichtungen eine Viskosität bei 23°C von < als 100 s Auslaufzeit im DIN4-Becher, besonders bevorzugt < 80 s  
10 Auslaufzeit im DIN4-Becher auf. Für Gieß- und Walzenapplikation kann die Viskosität auch darüber liegen.

Die erfindungsgemäßen Deckbeschichtungen enthalten neben den erfindungsgemäßen (Meth)acryl-funktionellen Poly(meth)acrylaten gegebenenfalls einen oder mehrere Photo-  
15 initiatoren sowie gegebenenfalls übliche Hilfs- und Zusatzstoffe. Geeignete Photoinitiatoren sind übliche, in Strahlen- oder Dual-Cure-härtbaren Beschichtungsmitteln eingesetzte Photoinitiatoren, beispielsweise Benzophenone, Benzoine oder Benzoinether, bevorzugt Hydroxyacrylketone und Bis(acyl)phosphinoxide. Es können auch beispielsweise die im Handel unter den Namen Irgacure® 184, Irgacure® 1800 und Irgacure® 500 der Firma  
20 Ciba Geigy, Genocure® MBF der Firma Rahn und Lucirin® TPO der Firma BASF AG eingesetzt werden.

Als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise Lichtschutzmittel (zum Beispiel HALS-Verbindungen, Benztriazole, Oxalanilid und andere), Slipadditive, Polymerisation-  
25 sinhibitoren, Mattierungsmittel, Entschäumer, Verlaufsmittel und filmbildende Hilfsmittel, zum Beispiel Zellulose-Derivate und andere, geeignet. Außerdem können rheologiesteuern- de Komponenten eingesetzt werden, wie organische Harnstoffverbindungen, Urethan- harnstoffverbindungen und/oder SiO<sub>2</sub>.

Die erfindungsgemäßen Deckbeschichtungen kommen insbesondere als Klarlacke zum  
30 Einsatz, so dass sie üblicherweise keine oder nur transparente Füllstoffe und keine deckenden Pigmente enthalten. Es ist aber auch der Einsatz in Form von pigmentierten Deckbeschichtungen möglich. In diesem Fall enthalten die Deckbeschichtungen zusätzlich Pigmente. Ferner können die Deckbeschichtungen in diesem Fall einen oder mehrere Füllstoffe  
35 enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind somit Deckbeschichtungen, enthaltend

5 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% mindestens eines erfindungsgemäßen oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten (Meth)acryl-funktionellen Poly(meth)acrylats,

10 0,5 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Photoinitiators,

0,5 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 4 Gew.-% weiterer Hilfs- und Zusatzstoffe,

15 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 25 Gew.-% Pigmente,

und 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 25 Gew.-% mindestens eines Füllstoffs, wie transparente Metalloxide, BaSO<sub>4</sub> und Wachse.

20 Bevorzugte (Meth)acryl-funktionelle Poly(meth)acrylate, Photoinitiatoren, Hilfs- und Zusatzstoffe und Füllstoffe und Pigmente sind bereits vorstehend genannt.

25 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Deckbeschichtungen erfolgt durch Mischen der einzelnen Komponenten gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren in dem Fachmann bekannten Vorrichtungen.

30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Deckbeschichtung, worin das (Meth)acryl-funktionelle Poly(meth)acrylat, der Photoinitiator, ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe und ggf. Füllstoffe und Pigmente miteinander gemischt werden.

35 Die erfindungsgemäßen Deckbeschichtungen werden im Allgemeinen auf mit einem Basislack beschichtete Substrate aufgetragen. Sie können durch sogenanntes coil coating oder durch Spritzguß auf die Substrate aufgebracht werden. Solche Substrate sind beispielsweise Metallbleche, bzw. Metallbänder und Kunststoffe jeder Art, z.B. Automobilkarosserien und Motorradteile.

Nach Auftragen der Deckbeschichtung wird diese einer Strahlen- oder Dual-Cure-Härtung unterworfen. Die Anlagen und Bedingungen für diese Härtungsmethoden sind aus der Literatur bekannt und bedürfen keiner weiteren Beschreibung (für Strahlungshärtung siehe zum Beispiel R. Holmers, UV and E. B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984).

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

## 10 Beispiele

### 1. Herstellung eines hydroxyfunktionellen Bindemittels

#### Rezeptur:

15

<b>Vorlage</b>	<b>Methylisobutylketon</b>		<b>540,0 g</b>
<b>Monomere</b>	Styrol	10,00 Gew.-% <sup>1)</sup>	123,6 g
	EHA (2-Ethylhexylacrylat)	46,50 Gew.-% <sup>1)</sup>	574,4 g
	HEMA (Hexylethylmethacrylat)	27,00 Gew.-% <sup>1)</sup>	336,6 g
	HBA (Hydroxybutylacrylat)	15,00 Gew.-% <sup>1)</sup>	185,2 g
	AS (Acrylsäure)	1,50 Gew.-% <sup>1)</sup>	18,6 g
	<b>spülen</b>	<b>Methylisobutylketon</b>	<b>5,0 g</b>
<b>Initiator</b>	tert.-Butyl-peroxy-2-Ethylhexanoat	8 Gew.-% <sup>2)</sup>	98,8 g
	<b>spülen</b>	<b>Methylisobutylketon</b>	<b>74,2 g</b>
<b>spülen</b>	<b>Methylisobutylketon</b>		<b>46,6 g</b>
<b>End</b>			<b>2.000,0 g</b>

1) bezogen auf die Summe der Komponenten Styrol, EHA, HEMA, HBA, AS

2) bezogen auf die Summe der Komponenten Styrol, EHA, HEMA, HBA, AS

30

#### Verfahren:

Vorlage einwiegen und auf 110°C aufheizen. Bei konstanter Temperatur Monomere und Initiator gleichmäßig in den Reaktor zudosieren. Nach 4 Stunden ist der Monomerenzulauf beendet. Nach 4,5 Stunden ist der Initiatorzulauf beendet. Nach dem Ende der Initiator-

35 sierung wird 1 Stunde nachpolymerisiert und anschließend abgekühlt und die erhaltene Reaktionsmischung abgelassen.

**\*Endwerte:**

Festkörper (1h, 130°C):	66,3 %
OH-Zahl (theor.) gesamt:	174,8 mg/g (ermittelt nach DIN 43402)
5 OH-Zahl (praktisch):	165 mg/g (ermittelt nach DIN 53246)
GC (Restgehalt Monomere) <sup>3)</sup> :	EHA 0,3 %; AS < 0,3 % alle anderen < 0,1 %
GPC <sup>4)</sup> $M_n$ <sup>5)</sup>	5829
$M_w$ <sup>6)</sup>	20722
$M_w/M_n$ <sup>7)</sup>	3,55

10

3) GC = Gaschromatographie

4) GPC = Gelpermeationschromatographie (mit PolystyrostANDARD)

5)  $M_n$  = zahlenmittleres Molekulargewicht6)  $M_w$  = gewichtsmittleres Molekulargewicht15 7)  $M_w/M_n$  = Polydispersität**2. Herstellung eines UV-aktiven Polyacrylats**

20

Ansatz: 300 ml Polymerlösung in Methylisobutylketon aus Beispiel 1  
300 g Methylacrylat (MA)  
150 mg Methoxyphenol  
150 g Molsieb 5 Å  
25 30 g Novozym® 435 (immobilisierte Lipase aus *Candida antarctica* der  
Firma Novozymes)

30

Die genannten Komponenten werden 72 Stunden bei 40°C gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung filtriert und das erhaltene Polyacrylat mit Methylisobutylketon (MIK) nachgewaschen. Der Überschuss MA und MIK wird bei 60°C bis 70°C am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Man erhielt 227 g Wertprodukt. Der Anteil der acylierten Hydroxygruppen wurde mittels OH-Zahl zu etwa 34 % bestimmt.

35

Die Ermittlung der OH-Zahl erfolgte nach einer im Stand der Technik bekannten Methode (DIN 53240, Teil 2).



**3. Herstellung einer UV-Lackformulierung****a) Stammlack**

	erfindungsgemäßes UV-Polyacrylat	32,5
	Sartomer® 399	30,6
5	Thixharz® SCA	11,5
	(Basis: Benzylamin/Hexamethylendiisocyanat)	
	Irgacure® 184	0,8
	(Photoinitiator)	
	Lucirin® TPO	0,4
10	(Photoinitiator)	
	Byk® 358	0,2
	(Verlaufhilfsmittel)	
	Tinuvin® 292	1,0
15	(Radikalfänger)	
	Tinuvin® 400	1,0
	(UV-Absorber)	
	Butylacetat	22,0

**20 b) Härtermischung**

Es wird eine Härtermischung aus 72,7 Teilen Roskydal® UA VP LS 2337 (ungesättigtes Isophorondiisocyanat), 18,2 Teilen Roskydal® UA VP FWO 3003 77 und 9,1 Teilen Butylacetat zugegeben (bei den Teilen handelt es sich um Gewichtsteile).

25 Die Komponenten wurden mit einem Dissolver gemischt.

4. Die Lackformulierung wurde durch Spritzapplikation appliziert.

**5. Variation der hydroxyfunktionellen Einheiten**

30

Wie folgende Beispiele zeigen, können verschiedene hydroxyfunktionelle Einheiten eingesetzt werden. Die erwähnten Beispiele sollen aber keine Beschränkung sein. Die Polymerlösungen wurden nach Verfahren entsprechend Beispiel 1 hergestellt.

10 g Polymerlösung, 10 g Methylacrylat, 5 g Molsieb (5 Å) und 1 g immobilisierte Lipase (Novozym→ 435) wurden 72 Stunden bei 40°C geschüttelt. Nach Filtration und Einengen wurde der Umsatz über die OH-Zahl bestimmt.

5	<u>Polymerlösung</u>	<u>veresterte Einheit</u>	<u>Umsatz [%]</u>
	2	Hydroxyethyl-acrylat	34
	3	Hydroxyethyl-acrylat	41
	4	Hydroxyethyl-methacrylat	12
	5	Hydroxyethyl-methacrylat	22
10	6	Hydroxyethyl-methacrylat	47
	7	Hydroxybutyl-acrylat	67
	8	Hydroxybutyl-acrylat	80

## 15 6. Reaktionsoptimierung

Die Reaktionsbedingungen konnten optimiert werden durch Variation der Reaktionszeit, der zugegebenen Menge Methylacrylat und Molsieb. Die in der Tabelle unter Beispiel 5 gezeigten Polymerlösungen wurden unter folgenden optimierten Reaktionsbedingungen  
20 umgesetzt.

10 g Polymerlösung, 2 g Methacrylat, 2 g Molsieb und 1 g Novozym® 435 wurden 24 Stunden bei 40°C geschüttelt. Nach Filtration und Einengen wurde der Umsatz über die OH-Zahl bestimmt.

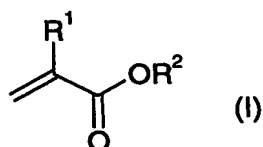
25	<u>Polymerlösung</u>	<u>Umsatz [%]</u>
	2	23
	3	39
	5	6
30	6	17
	7	40
	8	46

# Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mit aktinischer Strahlung und/oder Dual-Cure-härtbarer Poly(meth)acrylate umfassend die folgenden Schritte

a) Herstellung eines hydroxyfunktionelle Seitenketten aufweisenden Poly(meth)acrylats durch Polymerisation von

aa) mindestens einem (Meth)acrylat der allgemeinen Formel (I), als Komponente A

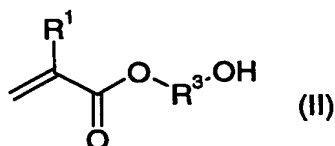


worin

$\text{R}^1$  H,  $\text{CH}_3$  oder  $\text{CH}_2\text{OH}$  bedeutet, und

$\text{R}^2$  ein Alkylrest ist, der gegebenenfalls mit funktionellen Gruppen wie Acryl-, Ether-, Amino-, Epoxy-, Halogen- oder Sulfonsäuregruppen substituiert ist, und

ab) mindestens einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat der allgemeinen Formel (II), als Komponente B

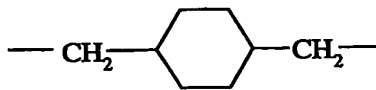


worin

$\text{R}^1$  H,  $\text{CH}_3$  oder  $\text{CH}_2\text{OH}$  bedeutet, und

$\text{R}^3$   $-(\text{CH}_2)_n-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$  oder  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$  oder

- 19 -



n      mindestens 2 bedeutet, und

ac)      gegebenenfalls weiteren Comonomeren, die mit den (Meth)acrylaten der allgemeinen Formeln (I) und (II) copolymerisierbar sind, als Komponente C, und

ad)      gegebenenfalls Hilfsmonomeren, als Komponente D;

und

b)      Um- oder Veresterung des hydroxyfunktionelle Seitenketten aufweisenden Poly(meth)acrylats mit einem (Meth)acrylat oder (Meth)acrylsäure in Anwesenheit eines die Um- oder Veresterung katalysierenden Enzyms.

2.      Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a)

- 10 bis 80 Gew.-% der Komponente A,
- 10 bis 80 Gew.-% der Komponente B,
- 0 bis 50 Gew.-% der Komponente C und
- 0 bis 15 Gew.-% der Komponente D

eingesetzt werden.

3.      Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) als Enzyme Hydrolasen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lipasen, Esterasen und Proteasen eingesetzt werden.

4.      Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) Methyl-, Ethyl-, 2-Ethylhexyl- oder Butyl(meth)acrylat eingesetzt wird.

5.      Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt b) bei einer Temperatur von 20 bis 100°C, bevorzugt 20 bis 80°C durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat und Hydroxybutyl(meth)acrylat.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet dass 5 bis 100 % der Seitenketten des gemäß Schritt a) hergestellten Poly(meth)acrylats (meth)acryliert sind.
8. Mit aktinischer Strahlung und/oder Dual-Cure-härtbare Poly(meth)acrylate herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
- 10 9. Verwendung von mit aktinischer Strahlung und/oder Dual-Cure-härtbaren Poly(meth)acrylaten nach Anspruch 8 oder hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Komponente bei der Herstellung von Dispersionen oder als Komponente in Lackformulierungen, bevorzugt in mit aktinischer Strahlung und/oder Dual-Cure härtbaren Beschichtungen oder Deckbeschichtungen, besonders bevorzugt in transparenten Klarlacken.
- 15 10. Deckbeschichtung enthaltend
- 20 - 5 bis 80 Gew.-% mindestens eines mit aktinischer Strahlung und/oder Dual-Cure-härtbaren Poly(meth)acrylats gemäß Anspruch 8 oder hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
- 0,5 bis 15 Gew.-% mindestens eines Photoinitiators,
- 25 - 0,5 bis 8 Gew.-% weiterer Hilfs- und Zusatzstoffe,
- 0 bis 40 Gew.-% Pigmente, und
- 0 bis 40 Gew.-% mindestens eines Füllstoffs.
11. Verfahren zur Herstellung einer Deckbeschichtung gemäß Anspruch 10, worin die einzelnen Komponenten miteinander gemischt werden.
- 30 12. Verwendung einer Lackformulierung gemäß Anspruch 10 als Deckbeschichtung.